

## ПОДВИЖНОСТЬ МЕЖДОУЗЕЛЬНОГО ФТОРА, СВЯЗАННОГО В АКТИВАТОРНЫХ ЦЕНТРАХ $TR^{3+}$ ИОНОВ В СТРУКТУРЕ ФЛЮОРИТА

Ю.К.Воронько, А.В.Осико, В.В.Осико, А.А.Соболь,  
С.Н.Ушаков, Л.И.Цымбал

Исследуется эффект перескока междуузельного фтора вокруг редкоземельного иона ( $Eu^{3+}$  и  $Pr^{3+}$ ) в тетрагональном центре в кристаллах флюорита. Исследования проводились методом поляризованной люминесценции при селективном лазерном возбуждении уровней  $TR^{3+}$  ионов. Показано, что этот эффект является температурно-зависимым. При комнатной температуре время перескока составляет  $\sim 10$  нс, что приводит к полной деполаризации линий люминесценции  $TR^{3+}$  ионов, излучение которых поляризовано при 77 К. Из экспериментов определены величины потенциальных барьеров  $\Delta E$  и собственных частот колебаний междуузельного фтора  $\nu_a$ . Величины  $\Delta E$  составляют  $0.32 + 0.03$  эВ для  $Eu^{3+}$  и  $0.4 + 0.03$  эВ для  $Pr^{3+}$ -центров.

Ранее была обнаружена значительная подвижность междуузельного фтора в кристаллах флюорита, активированного редкоземельными ионами ( $TR^{3+}$ ), при комнатной температуре [1]. Междуузельный фтор ( $F_i^-$ ), будучи ассоциирован с  $TR^{3+}$  ионами, образует ряд активаторных центров различного состава и структуры, модели которых обсуждались в [2,3]. Поскольку вокруг позиции, занятой  $TR^{3+}$  ионом, существует шесть междуузелий в первой координационной сфере, возможно образование одинаковых по структуре, но различным образом ориентированных активаторных центров. Если перескок  $F_i^-$  по позициям вокруг  $TR^{3+}$  иона осуществляется достаточно быстро, то это должно привести к изменению спектроскопических свойств  $TR^{3+}$  ионов в кристаллах флюорита.

В настоящей работе эффект перескока междуузельного фтора изучался методом поляризованной люминесценции тетрагональных центров ионов  $Eu^{3+}$  и  $Pr^{3+}$  в монокристаллах  $CaF_2$ . Тетрагональный центр, согласно [3], должен иметь симметрию  $C_{4v}$ , а его единственная ось четвертого порядка должна проходить через ближайшее к  $TR^{3+}$  иону междуузелие, занятое  $F_i^-$  (рис. 1,а). Возможны три направления оси  $C_4$  тетрагонального центра в зависимости от того, какое из ближайших междуузелий занято ионом  $F_i^-$ . Если время перескока  $t_1$  иона  $F_i^-$  из одного междуузелия в другое много больше излучательного времени жизни  $\tau$  уровня, с которого наблюдается люминесценция (случай  $t_1 \gg \tau$ ),

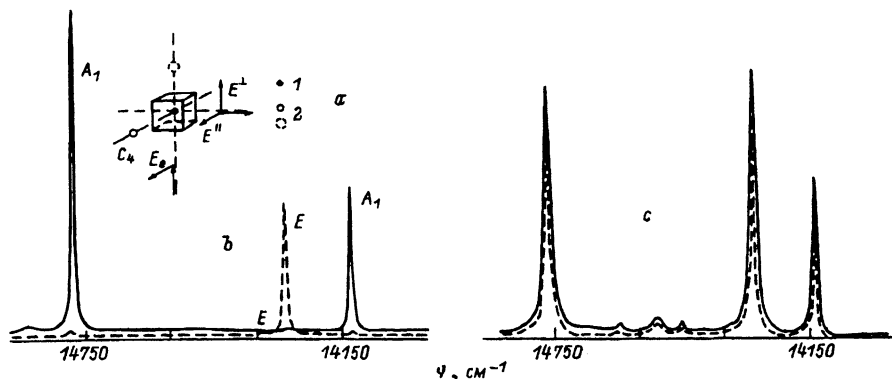


Рис. 1. Ориентация тетрагонального центра в структуре  $\text{CaF}_2$  (а). Спектр люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в группе  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  при 77 (б) и 300 К (с) в тетрагональном центре. а:  $E_e$  — положение вектора возбуждающего света,  $E^{\parallel}$  и  $E^{\perp}$  — ориентация анализатора. 1 — ион  $\text{TR}^{3+}$ , 2 — ион  $\text{F}_i^-$ ; сплошная линия — ориентация анализатора  $E^{\parallel}$ , штриховая —  $E^{\perp}$ .

то должны существовать три пространственно-неэквивалентных анизотропных тетрагональных центра  $\text{TR}^{3+}$  ионов, оси  $C_4$  которых параллельны осям четвертого порядка решетки флюорита. Тогда, используя селективное возбуждение поляризованным светом, можно возбудить только одну из трех групп этих центров [4]. Люминесценция таких центров также будет поляризована. Из расчета следует, что для тетрагональной симметрии  $C_{4v}$  степень поляризации

$$P = (I^{\parallel} - I^{\perp}) / (I^{\parallel} + I^{\perp})$$

( $I^{\parallel}$  и  $I^{\perp}$  — интенсивности люминесценции в положениях анализатора  $E^{\parallel}$  и  $E^{\perp}$  на рис. 1, а) должна быть близка к единице.

Если  $t_1 \ll \tau$ , то за время возбужденного состояния иона  $\text{TR}^{3+}$  ось  $C_4$  многократно сменит направление, что должно привести к полной деполаризации излучения.

Исходя из этих предпосылок, нами исследовалась поляризованная люминесценция ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{CaF}_2$ . Концентрация примесей составляла менее 0.01 моль%. Такая низкая концентрация активаторов выбрана для сведения к минимуму возможного влияния безызлучательной передачи энергии по тетрагональным центрам, что могло помешать наблюдать эффекты, связанные с перескоком междоузельного фтора.

Монокристаллы ориентировались по осям  $C_4$  решетки флюорита. Использовали две схемы возбуждения — непрерывным и импульсным перестраиваемыми лазерами на красителе Родамин 6G. Регистрацию спектров проводили на спектрометрах Спекс-Рамалог и СДЛ-1 при температурах 85–285 К. Для возбуждения люминесценции использовали поглощение на переходе  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  и на переходе  ${}^3H_4 \rightarrow {}^5D_1$  иона  $\text{Pr}^{3+}$ . Вектор возбуждающего света  $E_e$  был направлен параллельно одной из осей  $C_4$  решетки флюорита, а регистрацию спектров и кинетик затухания люминесценции проводили в двух поло-

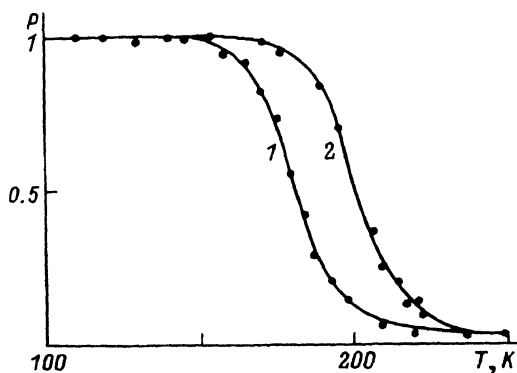


Рис. 2. Температурная зависимость степени поляризации  $P$  линий люминесценции с симметрией  $A_1$  в тетрагональном центре с  $\text{Eu}^{3+}$  (1) и  $\text{Pr}^{3+}$  (2).

жения анализатора: параллельно  $E^{\parallel}$  и перпендикулярно  $E^{\perp}$  вектору возбуждающего света (рис. 1, а).

На рис. 1, в показаны спектры люминесценции тетрагонального центра  $\text{Eu}^{3+}$  на переходе  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  при возбуждении непрерывным лазером при 83 К в двух геометриях наблюдения. При этой температуре спектры полностью поляризованы: величина  $P = 0.95 \div 0.97$ . Исходя из модели тетрагонального центра с симметрией  $C_{4v}$ , можно однозначно идентифицировать линии, соответствующие переходу на компоненты уровня  ${}^7F_4$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Согласно теории, в этом случае должны наблюдаться по два перехода на компоненты с симметрией  $A_1$  (модель линейного осциллятора) [5], что и наблюдается на рис. 1, в. Такое же соответствие теории и эксперимента наблюдали и на других переходах в спектрах как иона  $\text{Eu}^{3+}$ , так и иона  $\text{Pr}^{3+}$ . Эти результаты надежно свидетельствуют, что исследуемые нами центры имеют симметрию  $C_{4v}$ , т.е. принадлежат тетрагональному центру, образуемому ассоциатом из  $\text{TR}^{3+}$  иона и междоузельного фтора. Следует отметить, что впервые метод поляризованной люминесценции был применен для идентификации спектральных линий  $\text{Eu}^{3+}$  в тригональном центре симметрии  $C_{3v}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  с кислородной компенсацией заряда  $\text{Eu}^{3+}$  [4]. Идентификация спектра  $\text{Eu}^{3+}$  в тетрагональном центре и подтверждение существования симметрии  $C_{4v}$  этого центра в структуре флюорита методом поляризованной люминесценции проведены впервые в настоящей работе.

Наблюдаемая высокая степень поляризация линий свидетельствует также о выполнении условия  $t_1 \gg \tau$  при низких температурах, т.е. об отсутствии эффекта перескока  $F_i^-$  за время жизни возбужденного состояния.

В отличие от этого спектры люминесценции как  $\text{Eu}^{3+}$ , так и  $\text{Pr}^{3+}$  оказываются полностью деполаризованы впри комнатной температуре (рис. 1, с). В интервале температур 83–295 К величина  $P$  менялась от единицы до нуля. Это иллюстрируется рис. 2, где приведены зависимости  $P = f(T)$ , построенные с использованием интенсивностей линий на переходах  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$   $\text{Eu}^{3+}$  и  ${}^5D_1 \rightarrow {}^3H_5$   $\text{Pr}^{3+}$ , соответствующих модели линейного осциллятора. Рис. 2 демонстрирует увеличение вероятности преодоления потенциального барьера ионом  $F_i^-$  при его перескоке в соседнее междоузлие с ростом температуры. Согласно [6], такая вероятность равна  $W = \nu_a \exp(-\Delta E/kT)$ , где  $\Delta E$  — величина

потенциального барьера,  $\nu_a$  — собственная частота колебания частиц. Можно связать величину  $W$  со степенью поляризации  $P$  и тем самым оценить значения  $\nu_a$  и  $\Delta E$ . Так как перескок  $F_i^-$  вокруг  $TR^{3+}$  иона в тетрагональном центре эквивалентен повороту линейного осциллятора, то интенсивности  $I^{\parallel}$  и  $I^{\perp}$  в формуле для степени поляризации  $P$  можно рассматривать как интенсивности излучения двух систем осцилляторов  $I^{\parallel}$  и  $I^{\perp}$  с взаимно перпендикулярной ориентацией, между которыми происходит обратимый перенос энергии возбуждения. По указанным выше причинам энергию возбуждения может поглощать только система осцилляторов  $I^{\parallel}$ . Такой процесс по существу эквивалентен ранее детально изученному явлению — обратимой безызлучательной передаче энергии между двумя коллективами частиц, описанному в [7]. Это дает возможность использовать приведенные в той работе кинетические уравнения для населенностей двух взаимодействующих систем в выводе формулы, связывающей величину  $P$  с  $\nu_a$  и  $\Delta E$ . Приняв во внимание, что в нашем случае под вероятностью взаимодействия подразумевается вероятность  $W$  перескока иона  $F_i^-$ , получим следующее выражение:

$$P(T) = \frac{1\tau}{1/\tau + 2\nu_a \exp(-\Delta E/kT)}$$

Здесь время жизни возбужденного уровня  $\tau = 11.6$  мс для  $Eu^{3+}$  и  $0.6$  мс для  $Pr^{3+}$ .

Построив зависимости  $P = f(T)$  (рис.2) в координатах  $\ln(P) = f(1/T)$ , легко определить значения  $\nu_a$  и  $\Delta E$ : для  $Eu^{3+}$  центра  $\nu_a = (2.5 + 2) \cdot 10^{12} c^{-1}$  и  $\Delta E = 0.32 + 0.03$  эВ, для  $Pr^{3+}$  центра  $\nu_a = (3.5 + 2) \cdot 10^{12} c^{-1}$ . и  $\Delta E = 0.4 + 0.03$  эВ.

Эффект перескока междуузельного фтора в тетрагональном центре  $TR^{3+}$  проявил себя так же при исследовании кинетики и затухания люминесценции  $TR^{3+}$  ионов при импульсном селективном возбуждении поляризованным светом. Используя, как и выше, кинетические уравнения, описывающие взаимодействия двух коллективов частиц, можно получить следующие выражения для кривых затухания люминесценции при их регистрации в двух положениях анализатора  $E^{\parallel}$  и  $E^{\perp}$  (рис. 1,а):

$$I^{\parallel} = C_1 \exp(-t/\tau) + C_2 \exp(-t/\tau - 2Wt),$$

$$I^{\perp} = C_3 [\exp(-t/\tau) - \exp(-t/\tau - 2Wt)],$$

где  $W = \nu_a \exp(-\Delta E/kt)$ ,  $C_1, C_2, C_3$  — постоянные.

Анализ этих выражений показывает, что кривая распада  $I^{\parallel} = f(t)$ , регистрируемая в положении  $E^{\parallel}$ , представляет собой сумму двух экспонент с декрементами затухания  $1/\tau$  и  $1/\tau + 2W$ . В свою очередь кривая  $I^{\perp} = f(t)$  имеет начальный участок разгорания, который сменяется, как и для кривой  $I^{\parallel} = f(t)$ , распадом с декрементом, соответствующим времени жизни  $\tau$  исследуемого уровня  $TR^{3+}$  иона. Именно такой характер распада был зарегистрирован нами в эксперименте при исследовании люминесценции ионов  $Eu^{3+}$  и  $Pr^{3+}$  в интервале температур 100–295 К.

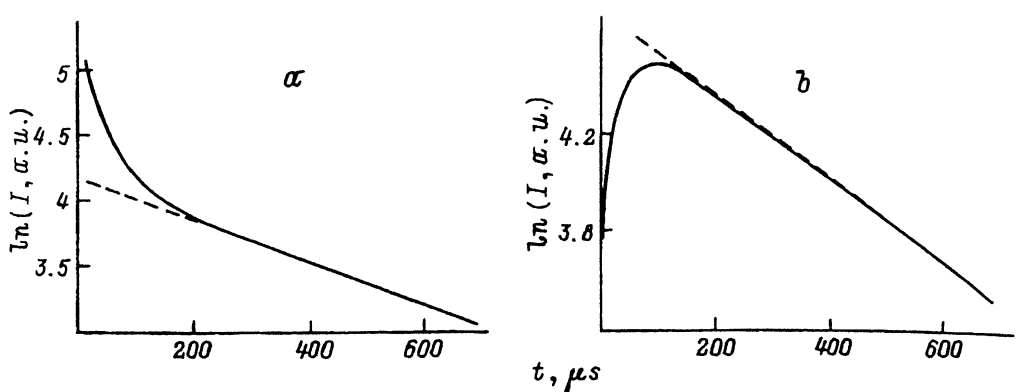


Рис. 3. Кинетики распада возбужденного состояния  ${}^5D_1$  у  $\text{Pr}^{3+}$  в тетрагональном центре при 220 К в положении анализатора  $E^{\parallel}$  (а) и  $E^{\perp}$  (б).

На рис. 3 показаны эти кинетики распада при регистрации люминесценции  $\text{Pr}^{3+}$  с уровня  ${}^5D_1$  при 220 К в двух положениях анализатора. Изучая начальные участки этих кривых при нескольких значениях температур  $T$ , как и в первом случае можно было определить величины  $\nu_a$  и  $\Delta E$ . Для центра с  $\text{Eu}^{3+}$   $\nu_a = (6+4) \cdot 10^{12} \text{с}^{-1}$  и  $\Delta E = 0.37 + 0.05 \text{эВ}$ , а для центра с  $\text{Pr}^{3+}$   $\nu_a = (8+4) \cdot 10^{12} \text{с}^{-1}$  и  $\Delta E = 0.43 + 0.05 \text{эВ}$ . Следует отметить, что оба эксперимента показывают несколько большее значение величины потенциального барьера  $\Delta E$  для центра с  $\text{Pr}^{3+}$ . Возможно, это связано с влиянием на процесс перескока ионы  $F_i^-$  характера взаимодействия между  $F_i^-$  и ионом  $\text{TR}^{3+}$ . Для  $\text{TR}^{3+}$  ионов начала ряда лантаноидов (в данном случае  $\text{Pr}^{3+}$ ) характерно большее значение энергии связи  $F_i^- - \text{TR}^{3+}$  [8].

Таким образом, используя метод поляризованной люминесценции, мы доказали существование эффекта перескока иона  $F_i^-$  по междоузлиям вокруг  $\text{TR}^{3+}$  иона в тетрагональном центре в  $\text{CaF}_2$ . При комнатной температуре, по нашим данным, время такого перескока  $t_1$  составляет  $\sim 10$  нс, что намного меньше времени жизни  $\tau$  метастабильных уровней  $\text{TR}^{3+}$  ионов, обычно исследуемых в люминесценции. В этой связи при комнатной температуре могут не проявиться эффекты, связанные с локальной анизотропией окружения активаторных центров  $\text{TR}^{3+}$  ионов в структуре флюорита. Это явление представляет интерес в связи с возможностью использования флюоритных систем с редкоземельными активаторами, например с  $\text{Pr}^{3+}$ , в качестве усилителей волоконных линий связи.

Настоящая работа выполнена при поддержке Лаборатории Белл АТТ США.

#### Список литературы

- [1] Батыгов С.Ч., Осико В.В. // ФТТ. 1971. Т.13. № 8. С. 2247-2251.
- [2] Осико В.В. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 5. С. 1294-1302.
- [3] Прохоров А.М., Осико В.В. Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, 1975. С. 280-301.

- [4] Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. М.: Гостехиздат, 1959.
- [5] Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. М.: Наука, 1974.
- [6] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
- [7] Heber J. // *Phys. Status Solidi (a)*. 1970. V. 42. N 2. P. 497-506.
- [8] Osiko V.V., Voronko Yu.K., Sobol A.A. // *Crystals*. Shpringer Verlag, Berlin, 1984. V. 10. P. 37-86.

Институт общей физики РАН  
Москва

Поступило в Редакцию  
13 октября 1993 г.